

I, Ikuzo Tanaka, declare as follows:

1. I am a citizen of Japan residing at 24-5, Mejirodai 4-chome, Hachioji-shi, Tokyo, Japan.

2. To the best of my ability, I translated relevant portions of:

Japanese Patent Laid-Open No. 55-25473
(Amended Version)

from Japanese into English and the attached document is a true and accurate abridged English translation thereof.

3. I further declare that all statements made herein are true, and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that willful false statements and the like are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code.

Date: February 26, 2008


Ikuzo Tanaka

ABRIDGED TRANSLATION
Japanese Patent Laid-Open No. 55-25473
(Amended Version)

Laid-Open Date: February 23, 1980

Application No. 53-99209

Filing Date: August 14, 1978

(Filing Date of Amended Version: August 12, 1985)

International Classification: C08F 20/06

2/44

Inventors : Satsuki Kitanai

Applicant: SATSUKI KITANI

Address: 31, Nakadouricho 6-chome, Saga, Ukyo-ku, Kyoto-shi

TITLE OF THE INVENTION

POLYMERIC SUBSTANCE HAVING SWELLING TENDENCY

Page 2, left-side upper column, line 13 to right-side upper column, line 2:

As an N-monosubstituted compound and an N,N-disubstituted compound, N-methylolacrylamide, N,N-dimethylolacrylamide and methylenebisacrylamide can be used, and an appropriate addition rate thereof is 0.1-5 parts by weight, preferably 0.2-5 parts by weight with respect to 100 parts by weight of acrylic acid, whereby as the addition amount of the acrylamide derivative increases in the range above, the elasticity at the time of water absorption swelling of the water swelling polymeric substance shows a tendency to increase, though the water content thereof decreases.

Page 2, left-side lower column, line 13 to right-side lower column, line 1; Example 3

100 Parts by weight of acrylic acid (98% purity), 0.5 parts by weight of N-methylolacrylamide and 100 parts by weight of sodium tertiary phosphate $12\text{H}_2\text{O}$ salt were mixed and maintained at 40°C for 3 hours, and thereafter 75 parts by weight of 25% aqueous ammonia solution was added thereto and mixed, followed by adding 0.5 parts by weight of potassium peroxodisulfate as a catalyst to heat at a temperature of 80°C and maintaining the reaction mixture for 30 minutes, thereby obtaining a water absorbing white water-insoluble polymer. Water absorption properties of this polymer are shown in Table 1.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 55-025473

(43)Date of publication of application : 23.02.1980

(51)Int.Cl. C08F 20/06
C08F 2/44

(21)Application number : 53-099209 (71)Applicant : KITANI SATSUKI

(22)Date of filing : 14.08.1978 (72)Inventor : KITANI SATSUKI

(54) POLYMERIC SUBSTANCE HAVING SWELLING TENDENCY

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare a water-insoluble, water-swelling polymeric substance which reversibly absorbs and desorbs water, and useful as an agent for the water-retention, the water and moisture-control in the cultivation of plant, without using a solvent other than water, by polymerizing acrylic acid in the presence of a basic salt of phosphoric acid.

CONSTITUTION: A polymeric substance obtained by polymerizing (A) acrylic acid which is preferably reacted with an acrylamide N-monosubstituted compound or an acrylamide N,N-disubstituted compound in the presence of (B) a basic salt of phosphoric acid such as tripotassium phosphate, and if necessary, (C) ammonia or ammonium hydroxide.

EFFECT: Flexibility in the composition according to the use. Cation exchanging and coagulation. Stable in water for a long period.

USE: Water treatment, heat insulation, etc. A composite material with paper, fiber, etc.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—25473

⑮ Int. Cl.³
C 08 F 20/06
2/44

識別記号

庁内整理番号
6779--4 J
6358--4 J

⑬ 公開 昭和55年(1980)2月23日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 2 頁)

⑭ 膨潤性高分子物質

京都市右京区嵯峨中通町 6 丁目
31 番地

⑯ 特 願 昭53—99209

⑰ 出 願 人 木谷五月

⑱ 出 願 昭53(1978)8月14日

京都市右京区嵯峨中通町 6 丁目
31 番地

⑲ 発 明 者 木谷五月

明 細 査

1. 発明の名称

膨潤性高分子物質

2. 特許請求の範囲

(1) アクリル酸にリンの塩基性塩を加え、重合して成る膨潤性高分子物質。

(2) アクリル酸にリンの塩基性^塩とアンモニウム若しくは水酸化アンモニウムとを加え、重合して成る第①項記載の膨潤性高分子物質。

(3) 前記アクリル酸に予めアクリルアミド N-モノ置換体若しくはアクリルアミド N-N-ジ置換体を所定時間反応させて成る第①項又は第②項に記載の膨潤性高分子物質。

3. 発明の詳細な説明

本発明は膨潤性高分子物質に関するものである。

従来、膨潤性合成高分子物質は、水溶性モノマー又はポリマーに多官能基をもつモノマー等を架橋させるか、或いは不溶性ポリマーの一部を金属等で置換させて成るものであつたが、本発明は水

溶性モノマーに、特に従来の有機架橋剤に代えて安価な金属塩を加える事により、不溶で高性能な膨潤性高分子物質を合成するもので、生産性、経済性等の付加価値が著しく高く、耐電解質的性能付与等、用途に応じて配合を自由に調整し得る特徴を有する。

以下本発明の実施例を説明する。以下の説明において、AA はアクリル酸を、0.5% AA (又は2% AA) はアクリル酸 100 重量部に N-メチロールアクリアミド 0.5 重量部 (又は2重量部) を添加し反応させたものを、AA 塩は2% AA 100 重量部に25% 水酸化アンモニウム 100 重量部を反応させたもの、を夫々示している。

(例 1)

リン酸三カリウム 10 部 (重量部、以下同じ) に水 10 部と AA 10 部とを加え、反応後触媒を添加し、約 80℃ 近辺で重合した。

(例 2)

(12 水塩、以下同じ)
AA 15 部にリン酸三ナトリウム 15 部を加え

て反応させた後、25%アンモニア水10部を加え、反応終了後に触媒を添加し約80℃で重合した。

(例3)

例2と同一の処法で、さらに尿素5部を加えて重合した。

(例4)

0.5%AA20部にリン酸三ナトリウム20部を加え、反応後25%アンモニア水15部を加え、反応終了後に触媒を加えて約80℃で重合した。

(例5)

AA15部にリン酸三ナトリウム15部を加えたものと、ゼオライト5部に25%アンモニア水5部及びAA5部を加えたものとを混合し、さらにAA塩30部を加えて重合した。

以上の各例によつて得たものは、何れも水に不溶で数秒から数分で膨潤するものであつた。そしてその膨潤性能は、例1<例5<例4<例3、例2の順に高く、耐電解質性能はどれも略同程度に

認められた。又、N-メチロールアクリルアミド添加のものは、その添加量を多くするに従つて膨潤後の弾性が高くなるが、膨潤倍率は低下し、尿素の添加は膨潤後の粘度を高め、ゼオライト等は弾性を高めるのに効果があつた。特に例2のものは、耐電解質性能が高く、PH4程度の無機電解質水溶液中においても50倍以上の膨潤倍率を示し、従来約2倍以上である事が判明した。

以上のように本発明による膨潤性高分子物質は、用途に応じて配合内容を容易に変更できる利点があり、水以外の溶媒を必要とせず、生産性、経済性等も著しく高い。さらに吸水、放水の可逆性を有し、カチオン交換能や凝集作用もあり、水中においても長期間安定であるので植物栽培の保水や水・湿分調節、給水・排水処理、断熱等に利用できると共に、後述のように紙や繊維等に容易に含浸重合できるのでこれら紙や繊維等との複合材として多方面に利用できる。

前記のように本発明による膨潤性高分子物質は、紙や繊維等、或いはヘドロ等に含浸重合させる

事ができる。例えば材料を混合し触媒を加えた後、紙に含浸し、約80℃で重合させると、重合物は外見上一般の紙と変わらないが水中に入れると約100%程度膨潤する。

特許出願人 木谷五月

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

手続補正書 (自発)

昭和60年8月12日

昭和53年特許願第99209号(特開昭55-25473号, 昭和55年2月23日発行 公開特許公報55-255号掲載)については特許法第17条の2の規定による補正があったので下記のとおり掲載する。 3 (3)

特許庁長官 宇賀 道郎殿

1. 事件の表示

昭和53年特許願第99209号

2. 発明の名称 膨潤性高分子物質

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

〒615

住所 京都市右京区嵯峨中通町6丁目一

31番地

氏名

木谷五月

5. 補正の対象 明細書

6. 補正の内容 明細書全文を別紙のとおり補正する。

Int. Cl. 4	識別記号	庁内整理番号
C08F 20/06 2/44		8319-4J 7102-4J

明細書

1. 発明の名称 膨潤性高分子物質

2. 特許請求の範囲

(1) アクリル酸にリンの塩基性塩を加え、重合して成る水膨潤性高分子物質。

(2) アクリル酸にリンの塩基性塩と水酸化アンモニウムとを加え重合してなる特許請求の範囲第(1)項記載の水膨潤性高分子物質。

(3) 重合に先立ち該アクリル酸にあらかじめアクリルアミドN-モノ置換体もしくはアクリルアミドN, N-ジ置換体を混合し所要時間反応させて成る特許請求の範囲第(1)項又は第(2)項に記載の水膨潤性高分子物質。

(4) 重合に際しゼオライトを重合系に混在させて成る特許請求の範囲第(1)項ないし第(3)項記載の水膨潤性高分子物質。

3. 発明の詳細な説明

本発明は水に不溶で水を吸収して膨潤する水膨潤性高分子物質に関するものである。

従来知られている水膨潤性高分子物質は水溶性モノマーと官能基を2個以上有するモノマーとを共

重合させ架橋させるか、水溶性ポリマーに官能基を2個以上有する有機架橋剤を反応させ架橋ポリマーとする、あるいは水に不溶のポリマーの一部をアルカリ金属で置換する等の方法で得られるものであった。

本発明は従来の有機架橋剤に代えて、安価なリンの塩基性金属塩をアクリル酸に加え重合してなる、水に不溶で吸水性能の高い水膨潤性高分子物質に関するもので、経済性に優れると同時に優れた耐電解質性、高い弾性率(強いゲル強度)などの優れた性能を有する水膨潤性高分子物質に関する。本発明の水膨潤性高分子物質は、アクリル酸にリンの塩基性塩を加え、重合して得られるが、使用するリンの塩基性塩はリン酸アルカリであり、具体的にはリン酸三ナトリウム、リン酸三カリウムおよびリン酸三リチウムである。重合に際しアクリル酸とリンの塩基性塩とは均一に混合するようにし、水などの溶媒の存在下で重合を進めることが望ましい。

アクリル酸とリンの塩基性塩の混合物に、さらに水酸化アンモニウム（アンモニア水）を加えて重合することも可能であり、得られた水膨潤性高分子物質はより大きい吸水性能を保持する。

重合に先立ちアクリルアミドN-モノ置換体もしくはアクリルアミドN、N-ジ置換体をあらかじめアクリル酸と混合し、少なくとも1時間、温度40℃以上に保持し反応させ、これにリンの塩基性塩又はリンの塩基性塩と水酸化アンモニウム（アンモニア水）を加えて重合することも可能であり、得られた水膨潤性高分子物質は吸水膨潤時の弾性が大きく、いわゆる強靱なゲル状物を形成する性能を保持する。アクリルアミドのN-モノ置換体、N、N-ジ置換体としては、N-メチロールアクリルアミド、N、N-ジメチロールアクリルアミドおよびメチレンビスアクリルアミドが使用され、その適正な添加割合はアクリル酸100重量部に対し0.1～5重量部、好ましくは0.2～2重量部で、この範囲内で該アクリルアミド誘導体の添加量が増大するにつれ、得られる水膨

潤性高分子物質の吸水量は低下するが、吸水膨潤時の弾性は向上する傾向を示す。

アクリル酸ならびに上述した各添加化合物を重合するに際して、天然または合成ゼオライトを重合系に添加して重合することもできる。この場合に得られる水膨潤性高分子物質は吸水膨潤時に高い弾性を示す膨潤体を形成する性能を保持する。本発明の水膨潤性高分子物質を得るための重合工程において、重合触媒としてはこのような重合反応に従来より用いられているペルオクソ二硫酸塩（ナトリウム塩、カリウム塩およびアンモニウム塩）が使用され、通常40～90℃の温度にて10分～5時間重合することにより、水に不溶で水を吸収して膨潤する物質を得る。

以下に本発明の態様を実施例をもって説明する。なお実施例中の部は全て重量部を意味する。

実施例1

アクリル酸（純度98%）10部、水10部およびリン酸三カリウム10部を混和し、これにペルオクソ二硫酸カリウムを0.05部加えた後80

℃に昇温し30分間保持することにより、白色の水不溶性重合物を得た。この重合物の吸水性能を第1表に示す。

実施例2

アクリル酸（純度98%）15部に、リン酸三ナトリウム12水塩15部を加え30℃にて20分間攪拌した後、25%アンモニア水10部をこれに加えて混合し、さらに重合触媒としてペルオクソ二硫酸カリウムを0.07部加えて80℃に昇温、30分間保持し白色の水不溶性で吸水性の重合物を得た。この重合物の吸水性能を第1表に示す。

実施例3

アクリル酸（純度98%）100部、N-メチロールアクリルアミド0.5部およびリン酸三ナトリウム12水塩100部を混合し40℃で3時間保持した後、これに25%アンモニア水7.5部を加え攪拌し、重合触媒としてペルオクソ二硫酸カリウム0.5部を加えて80℃に昇温、30分間保持し白色の水不溶性の吸水性重合物を得た。

この重合物の吸水性能を第1表に示す。

実施例4

アクリル酸（純度98%）15部とリン酸三ナトリウム12水塩15部との混合物、アクリル酸（純度98%）5部と25%アンモニア水5部ならびに天然ゼオライト5部の混合物およびアクリル酸（純度98%）15部とN-メチロールアクリルアミドと25%アンモニア水を40℃で2時間保持した混合物の三者を混合し、これにペルオクソ二硫酸アンモニウム0.2部を添加し60℃に昇温し1時間保持することにより、これらの各成分の重合反応により水不溶性の吸水性重合物を得た。この重合物の吸水性能を第1表に示す。

第1表 各重合物の吸水性能

重合物	1	2	3	4
イオン交換水の吸収量	80(g/g)	120(g/g)	100(g/g)	90(g/g)
リン酸ナトリウム水溶液 (PH4) の吸収量	35(g/g)	50(g/g)	40(g/g)	40(g/g)
吸水ゲルの固さ	弱い	弱い	強い	強い

注：重合物1～4はそれぞれ実施例1～4の重合物を示す。

液の吸収量は重合物1g当たりの液体の吸収量（g）を示す。

本発明の水膨潤性高分子物質は吸水・放水の可逆性を有し、カチオン交換能や凝集作用を有すると共に、水中においても長期間安定であり、かつその吸収性能はその用途に適するよう重合時の条件コントロールによって調整され得るものである。しかして本発明の水膨潤性高分子物質は植物栽培の保水・水分調節用、廃水処理用等多方面に利用可能である。

さらに重合に先立ち原料混合液を紙、繊維、ヘドロ等を含浸させ、これを重合して得た水膨潤性を有する複合材も、上記各用途に利用可能である。

出願人 本谷 五月